

## 1P041 $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ の赤外光解離分光

(東北大院理<sup>1</sup>・東大院総合<sup>2</sup>・分子研<sup>3</sup>) 古屋亜理<sup>1</sup>、鶴田 護<sup>1</sup>、中川原若奈<sup>1</sup>、  
美齊津文典<sup>1</sup>、大野公一<sup>1</sup>、井口佳哉<sup>2,3</sup>、十代 健<sup>3</sup>、西 信之<sup>3</sup>

【序】クラスターは凝縮相の微視的なモデルと見なすことができ、クラスターサイズを変数とした研究が多く行われてきた。特に金属原子やそのイオンと分子からなるクラスターでは、段階的な溶媒和過程を微視的なレベルで解明することを目的として、種々の実験がされている。近年、高出力な赤外レーザーを利用したクラスターの振動分光により、クラスターの構造に関する情報が得られるようになった。その中でもアルミニウム一価イオンの水和クラスター  $\text{Al}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  において、 $n=2$  で  $\text{Al}^+$  イオンが H-O 結合に挿入することが赤外光解離分光によって実験的に明らかとなった[1]。すなわち、 $\text{Al}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  は単純な溶媒和型ではなく H- $\text{Al}^+$ -OH コアを形成した H- $\text{Al}^+$ -OH ·  $\text{H}_2\text{O}$  という構造が最も安定となる。そこで、本研究では  $\text{Al}^+$  とメタノールからなるクラスター  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  の赤外光解離分光を行い、溶媒和構造と  $\text{Al}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  で観測された挿入反応の有無について考察を試みた。

【実験】パルス分子線とレーザー蒸発法の組み合わせによってクラスターイオン  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  および  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$  を生成した。特定の親イオンのみを第一の四重極質量分析計により選別し、光パラメトリック発振を利用した赤外レーザーを照射して光解離させた。その結果生成した娘イオンを第二の四重極質量分析計により選別して検出した。赤外光解離スペクトルは、娘イオン強度をモニターしながら赤外光を OH 伸縮振動の領域である  $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  の範囲で掃引することによって得た。また、クラスターイオンの内部温度の低下と光解離効率の向上を目的として Ar が付加した  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$  の赤外光解離スペクトルの測定を行った。 $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  の光解離ではメタノールが 1 分子解離した  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$  を、 $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$  では Ar が解離した  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  をそれぞれ検出して赤外光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】図 1 に  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  ( $n=1\text{--}4$ ) の赤外光解離スペクトルを示す。 $n=1$  および 2 では  $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  にメタノールのフリー OH 伸縮振動によるブロードな吸収が観測された。一方、 $n=3$  および 4 では  $3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  にメタノールのフリー OH 伸縮振動に由来する吸収が観測されたのに加えて、 $3500\text{ cm}^{-1}$  以下に水素結合した OH 基による非常にブロードな吸収が観測された。従って、3 つ目のメタノール分子は  $\text{Al}^+$  に直接結合するのではなく、 $\text{Al}^+$  に直接溶媒和した他のメタノール分子に配位していると考えられる。このような水素結合した OH 基による吸収は  $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  でも  $n \geq 4$  で

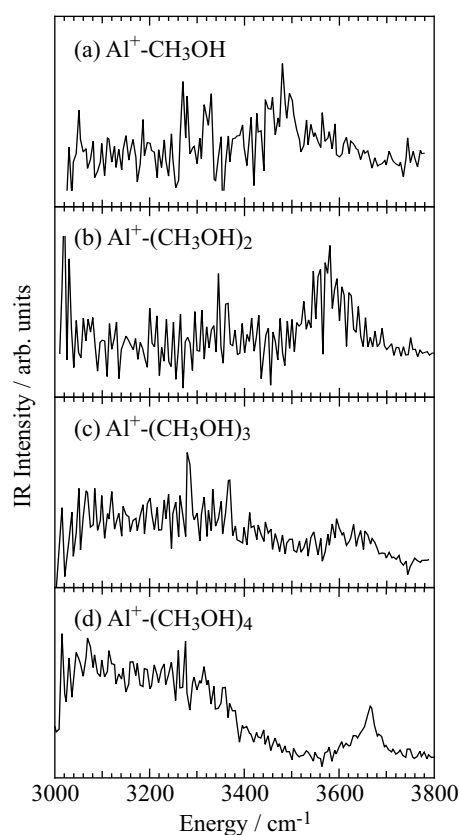


図 1.  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  ( $n=1\text{--}4$ ) の赤外光解離スペクトル

3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  の領域に観測されている[2]。

図 2(a), (c)に、Ar が結合した  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$  ( $n=1, 2$ ) の赤外光解離スペクトルを示す。 $n=1, 2$  ではそれぞれ 3495 および 3566  $\text{cm}^{-1}$  にピークを持つシャープな吸収が観測された。そこで  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  の構造について検討するために B3LYP/6-31+G(d)レベルでの理論計算を行った。得られた安定構造を図 3 に示す。図 3 の構造におけるメタノールの結合エネルギー( $\Delta E$ )は $n=1$  および 2 でそれぞれ約 12000, 8500  $\text{cm}^{-1}$  であった。ここで、 $\Delta E$  は以下の式から見積もった。



$$-\Delta E = E[\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n] - E[\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}] - E[\text{CH}_3\text{OH}]$$

この見積もりから、メタノールの結合エネルギーは用いた光のエネルギーよりも大きいことが分かった。本実験条件では多光子吸収の可能性は低いと考えられるので、解離生成イオンは大きな内部エネルギーを持つクラスターから生成している可能性がある。

さらに、 $n=1$  については Ar が付加したクラスターについても理論計算を行い、Ar 原子が  $\text{Al}^+$  に結合した構造(I-a)と OH に結合した構造(I-b)が存在し、I-b の方が約 8.7 kcal/mol 安定であることが分かった。図 2(b)には I と、I-a および I-b の構造における振動スペクトルを、図 2(d)には、II の構造における振動スペクトルをそれぞれ示した。ここで、scaling factor は 0.965 を用いた。 $n=1$  における実験および計算スペクトルの比較から、Ar が OH に結合した I-b が最もよく実験結果を再現しており、この構造が  $\text{Al}^+\text{-CH}_3\text{OH-Ar}$  の構造として有力であることが分かった。これは I-b の方がより安定であることも一致している。この結果は、赤外スペクトルへの影響が小さいと予想された Ar 原子の効果が無視できない場合もあることを意味しており、また、赤外分光による構造決定の精密さを示している。一方、 $n=2$  に関しては現在  $\text{Al}^+$  が OH あるいは CO 結合に挿入した構造を含めて異性体について検討中であるが、図 2(d)は実験結果をよく再現しており、この構造が  $n=2$  の構造として有力であると考えられる。

[1] Y. Inokuchi, K. Ohshimo, F. Misaizu, N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 140 (2004).

[2] H. Machinaga, K. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.* **391**, 85 (2004).

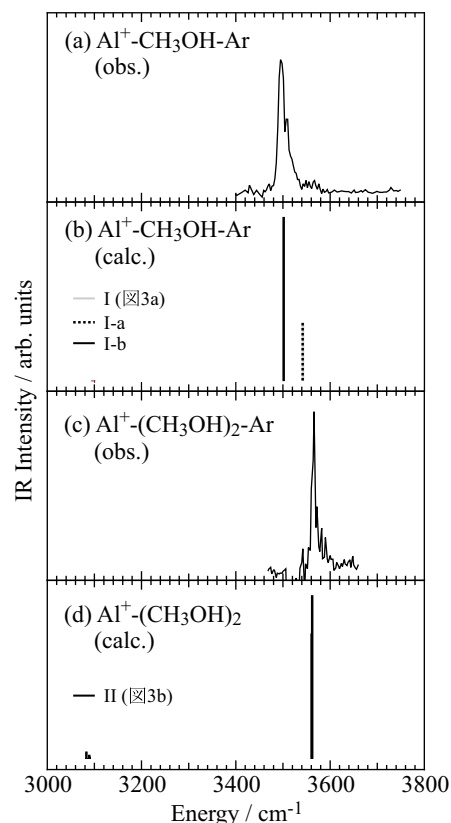


図 2.  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$  ( $n=1, 2$ )の赤外光解離スペクトル[(a)  $n=1$ , (c)  $n=2$ ]と B3LYP/6-31+G(d)レベルで得られた理論スペクトル[(b) $n=1$ , (d)  $n=2$ ]。

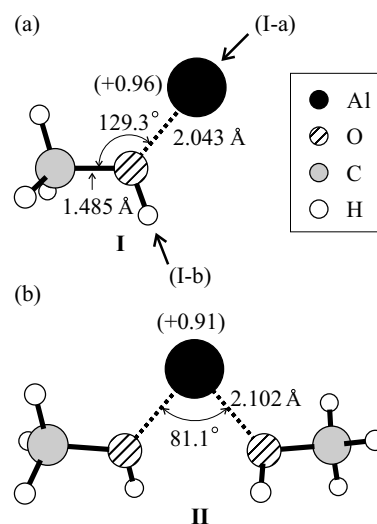


図 3. 理論計算[B3LYP/6-31+G(d)]によって得られた  $\text{Al}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  ( $n=1, 2$ ) の安定構造。(a)  $n=1$ , (b)  $n=2$ , ( )内は Natural Charge を示す。(a)中の矢印は Ar の結合サイトを示す。